

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-208898
 (43)Date of publication of application : 12.08.1997

(51)Int.Cl. C09D183/04
 C03C 17/30
 C09D183/08
 C09K 3/18
 G02B 1/11

(21)Application number : 08-309020

(71)Applicant : NISSAN CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 20.11.1996

(72)Inventor : NOGAMI TATSUYA
 NAKADA TAKAKAZU
 SAKAI RIE
 HOSOYA TAKESHI

(30)Priority

Priority number : 07313999 Priority date : 01.12.1995 Priority country : JP

(54) COATING FILM HAVING LOW REFRACTIVE INDEX AND WATER REPELLENCY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a coating film which closely adheres to a substrate and having a low refractive index and a large angle of contact with water by heat-curing a coating film of a solution of a polysiloxane prepared by cocondensing an alkoxy organosilicon having a specified composition in the absence of water on the surface of a substrate.

S1 (OR)

SOLUTION: A reaction mixture is formed by mixing a silicon compound (A) represented by formula I (wherein R is a 1-5 C alkyl) with a silicon compound (B) represented by formula I (wherein R1 is a 1-5 C alkyl; and (n) is 0-12), a 1-13 C alkyl alcohol (C) and oxalic acid (D) in such amounts that 0.05-0.43mol of B is present per mol of A, 0.5-100mol of C and 0.2-2mol of D are present per mol of the total alkoxyls of A and B, and 0.5-10wt.% (in terms of the Si atom) SiO₂ is present. This solution is heated to 50-180° C in the absence of water until the total residual amount of A and B decreases to 5mol% or below to form a polysiloxane solution. A coating fluid containing this solution is applied, and the coating film is heat-cured at 80-450° C to obtain a coating film having a refractive index of 1.28 and an angle of contact with water of 90-115 degrees. This film is useful as an antireflection film.

CF₃ (CR₂)_n CH₂ CH₃ S1 (OR)₂

II

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

24.07.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

NOTICES *

IPO and NCIPI are not responsible for any
damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to amelioration of the coat formed on a base material from the polymer solution of an alkoxy group content silicon compound. Especially this invention relates to the coat which is stuck and formed in the base material front face concerned, and has a low refractive index and large water contact angle by carrying out heat curing of the paint film which consists of a solution of the polysiloxane which comes to carry out copolycondensation of the alkoxy group content silicon compound which has a specific presentation to the bottom of un-existing [of water] on a base material front face.

[0002]

[Description of the Prior Art] Before, if the coat in which a refractive index lower than the refractive index of a base material is shown is made to form in the front face of the base material concerned, it is known that the reflection factor of light reflected from the front face of the coat concerned will fall. And the coat in which such a lowered rate of a light reflex is shown is used as light reflex prevention film, and is applied to various base material front faces. In JP,5-105424,A, the magnesium salt as a source of Mg, an alkoxy magnesium compound, etc., MgF₂ made to generate by making the fluoride salt as a source of F react Alcoholic dispersion liquid of a particle, Or the method of making the antireflection film in which a low refractive index is shown form on the base material concerned by heat-treating at 100–500 degrees C is indicated by using as coating liquid the liquid which added tetra-alkoxysilane etc. to this for the improvement in film on the strength, and applying this on glass base materials, such as the Braun tube.

[0003] In JP,6-157076,A, tetra-alkoxysilane, methyl trialkoxysilane, By mixing two or more sorts from which it is hydrolysis condensation polymerization objects, such as ethyl trialkoxysilane, and a mean molecular weight differs, and solvents, such as alcohol, coating liquid and nothing, By heating this by in forming a coat from the coating liquid concerned, adding means, such as control of the mixed rate in the case of the above-mentioned mixing, and relative humidity, and building a coat The low reflective glass which made the thin film with a thickness of 60–160nm which has the micro pit or irregularity which shows the refractive index of 1.21–1.40, and has a 50–200nm diameter form on a glass substrate is indicated.

[0004] The low reflection factor glass which becomes JP,3-23493,B from glass, the lower layer film which has the high refractive index made to form in the front face, and the upper film which has the low refractive index made to form in the front face further is indicated. this official report -- as the detail of the formation approach of that upper film -- CF₃(CF₂)₂C₂H₄Si(OCH₃)₃ etc. -- with the fluorine-containing silicone compound which has a poly fluorocarbon chain On the other hand, 5 – 90% of the weight of Si(OCH₃)₄ grade silane coupling agent Among the alcoholic solvent, after making it hydrolyze at a room temperature under existence of a catalyst, such as an acetic acid, the liquid of a copolycondensation object is prepared, subsequently to the above-mentioned lower layer film top this liquid is applied, and the approach of consisting of heating at 120–250 degrees C is indicated by by

filtering.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] It is necessary to repeat a spreading process and a baking process, and it is not only efficient, but by the approach of making a coat forming on a base material given in above-mentioned JP,3-23493,B at a multilayer, by the repeat of a baking process, a crack arises on a coat, or a generation coat also tends to become an ununiformity, and deformation of a base material tends [further] to take place. Furthermore, in order to give a low refractive index to the upper film formed from the coating liquid obtained by the approach of this hydrolysis, use of the fluorine-containing silicone compound of a 1.1-mol or more thing large quantity is needed to one mol of silane coupling agents, and the coat which has a refractive index lower than 1.33 such even case is not obtained. And the coat obtained by the approach of heating that paint film does not have sufficient degree of hardness by applying directly the coating liquid obtained by the approach of this hydrolysis on a base material.

[0006] an approach given in above-mentioned JP,5-105422,A -- MgF₂ the coat formed since the bonding strength between particles was weak -- a mechanical strength -- scarce -- and the adhesion force with a base material not being not only enough, either but MgF₂ from -- this becoming coat does not show a refractive index smaller than 1.38 in essence, and does not discover sufficient light reflex tightness depending on the class of base material. Manufacture of the condensate which has different molecular weight by the approach given in above-mentioned JP,6-157076,A, its combination, etc. take control of relative humidity and coat surface irregularity etc. further with remarkable complicatedness at the time of coat formation, and this approach is lacking in practicality.

[0007] Applying further a water-repellent high processing agent, for example, the antifouling processing agent which consists of a fluorine-containing compound, on the front face for both a coat given in above-mentioned JP,5-105422,A and a coat given in above-mentioned JP,6-157076,A, in order that the front face may prevent dirt and this which becomes empty during practical use is performed. This invention tends to be efficient simple, it is going to offer the approach of making the coat improved on the base material forming, and the water contact angle of 90 – 115 degrees tends to be especially indicated to be the refractive index of 1.28–1.38 on a base material, and it is going to offer the coat formed in the front face of the base material concerned by sticking.

[0008]

[Means for Solving the Problem] The coat of this invention is the following general formula (1).

Si₄ (OR) (1)

(-- however, R expresses the alkyl group which has 1–5 carbon atoms.) -- the silicon compound (A) shown and the following general formula (2)

CF₃ n CH(CF₂)₂ CH₂ Si(OR₁)₃ ... (2)

(-- however, R₁ expresses the alkyl group which has 1–5 carbon atoms, and n expresses the integer of 0 to 12.) -- the silicon compound (B) shown and the following general formula (3)

R₂ CH₂ OH (3)

(-- however, unsubstituted [in which R₂ has a hydrogen atom or 1–12 carbon atoms] -- or the alkyl group which has a substituent is expressed.) -- with the alcohol (C) shown In oxalic acid (D), silicon (compound A) 1 mol is received. Into a silicon (compound B) 0.05–0.43 mol ratio As opposed to one mol of all alkoxy groups contained in a silicon compound (A) and a silicon compound (B) into a (alcoholic [C]) 0.5–100 mol ratio And the reaction mixture contained into a (oxalic acid D) 0.2–2 mol ratio to one mol of all alkoxy groups contained in a silicon compound (A) and a silicon compound (B) is made to form. And 0.5 – 10% of the weight of SiO₂ into which this reaction mixture was converted from the silicon atom in it Maintaining un-existing [of water], while maintaining to concentration Until the total amount of survival of the silicon compound in a reaction mixture concerned (A) and a silicon compound (B) becomes less than / 5 mol % The solution of the polysiloxane which this produced by heating at 50–180 degrees C is made to generate. Subsequently, the coating liquid containing the solution of the polysiloxane concerned is applied to a base material front face. And by carrying out heat curing of the paint film obtained by this spreading at 80–450 degrees C, it is stuck and formed in the above-mentioned base

naterial front face, and this coat shows the refractive index of 1.28–1.38, and the water contact angle of 90 – 115 degrees.

[0009] The solution of the above-mentioned polysiloxane is transparent and the gel polysiloxane is not contained. Although a lot of alcohol (C) and comparatively a lot of oxalic acid (D) live together, since a silicon compound (A) and a silicon compound (B) are heated, this polysiloxane is not what was generated by the condensation of the hydrolyzate of a silicon compound (A) and a silicon compound (B) in the reaction mixture with which water does not exist. Although muddiness arises in liquid or it is easy to generate an uneven polysiloxane in it along with advance of hydrolysis when making a polysiloxane generate from alkoxy silane by the approach of hydrolysis among an alcoholic solvent, such a thing does not happen in the above-mentioned reaction mixture by this invention.

[0010] Although the above-mentioned polysiloxane by this invention of the chemical structure is complicated and it is hard to specify it Since alcohol (C) acts on the intermediate field probably generated by the reaction of a silicon compound (A) and a silicon compound (B), and oxalic acid (D) and a polymerization advances it is thought that the copolycondensation object polysiloxane of a silicon compound (A) and a silicon compound (B) which has the polymerization degree of extent which forms a solution and has the structure which was comparatively alike and gathered generates it even if it has branching structure.

[0011] With heating of the paint film containing the solution of the above-mentioned polysiloxane applied on the base material, the insoluble coat which has a low refractive index and water repellence by sticking to the base material front face concerned when the hardening reaction of a polysiloxane advances in removal and the paint film concerned of a volatile component from the paint film concerned generates. The refractive index of this coat becomes low, and the contact angle with water becomes large, so that the mole ratio of the amount of a silicon compound (B) to the amount of a silicon compound (A) is large. However, in spite of the coat of this invention being different from the upper film of a publication at said JP,3-23493,B and being formed from coating liquid with the low content of a silicon compound (B), it has a refractive index lower than the refractive index which the above-mentioned upper film shows.

[0012]

[Embodiment of the Invention] As an example of alkyl group R contained in said general formula (1), methyl, ethyl, propyl, butyl, pentyl, etc. are mentioned and a tetramethoxy silane, a tetra-ethoxy silane, tetra-propoxysilane, tetra-butoxysilane, etc. are mentioned as an example of a desirable silicon compound (A). A tetramethoxy silane, especially a tetra-ethoxy silane, etc. are desirable also in these.

[0013] Alkyl group R1 contained in said general formula (2) As an example, methyl, ethyl, propyl, butyl, pentyl, etc. can be mentioned, trifluoropropyl trimetoxysilane, trifluoropropyl triethoxysilane, trideca fluoro octyl trimethoxysilane, trideca fluoro octyl triethoxysilane, heptadecafluorodecyl trimethoxysilane, heptadeca fluoro decyltriethoxysilane, etc. can be mentioned as an example of a desirable silicon compound (B), and these are independent, or they can be combined two or more sorts and can be used.

[0014] Unsubstituted alkyl group R2 contained in said general formula (3) It is the alkyl group R2 which methyl, ethyl, propyl, butyl, pentyl, hexyl, heptyl, octyl, etc. are mentioned, and has a substituent as an example. As an example, hydroxymethyl, methoxymethyl, ethoxy methyl, hydroxyethyl, methoxy ethyl, ethoxyethyl, etc. are mentioned. As an example of desirable alcohol (C), a methanol, ethanol, propanol, n-butanol, ethylene glycol monomethyl ether, ethylene glycol monoethyl ether, the diethylene-glycol monomethyl ether, diethylene glycol monoethyl ether, propylene glycol monomethyl ether, the propylene glycol monoethyl ether, etc. can be mentioned, and these are independent, or they can be combined two or more sorts and can be used. Ethanol is desirable also especially in these.

[0015] Silicon compound (A) The solution of the polysiloxane which has homogeneity is not obtained from the reaction mixture which used 0.43 mols or more of silicon compounds (B) to one mol. And from the reaction mixture which used 0.05 mols or less of silicon compounds (B) to the silicon (compound A) 1 mol, the coat which has 1.38 or less refractive index is not formed, and the coat does not show the water repellence which shows 90 contact angles or more of water. Silicon compound (A) It is desirable especially to use 0.05–0.25 mols (B) of silicon compounds to one mol.

[0016] If the alcohol of an amount with few all alkoxy groups contained in a silicon compound (A) and a silicon compound (B) than 0.5 mols per mol is used, from the polysiloxane content liquid which required the long time making a polysiloxane generate, and was obtained, a coat with a high degree of hardness will not generate. SiO₂ of the polysiloxane content liquid obtained when the alcohol of an amount with more [on the contrary] all alkoxy groups contained in a silicon compound (A) and a silicon compound (B) than 100 mols per mol was used It needs [concentration runs short and] concentration before spreading and is not efficient. It is desirable especially to use 1–50 mols of alcohol to one mol of all the alkoxy groups contained in a silicon compound (A) and a silicon compound (B).

[0017] If the oxalic acid (D) of an amount with few all alkoxy groups contained in a silicon compound (A) and a silicon compound (B) than 0.2 mols per mol is used, from the obtained polysiloxane content liquid, a coat with a high degree of hardness will not generate. If the oxalic acid (D) of an amount with more [on the contrary] all alkoxy groups contained in a silicon compound (A) and a silicon compound (B) than two mols per mol is used, the inside of the obtained polysiloxane content liquid will contain a lot of oxalic acid (D) relatively, and the coat of the engine performance made into the purpose will not be obtained from this liquid. It is desirable especially to use 0.25–1 mol (D) of oxalic acid to one mol of all the alkoxy groups contained in a silicon compound (A) and a silicon compound (B).

[0018] In formation of a reaction mixture, the alkyl alkoxy silane as about 0.02–0.2-mol denaturant (E) other than the above-mentioned silicon compound (A), a silicon compound (B), alcohol (C), and oxalic acid (D) may be used together to silicon (compound A) 1 mol, corresponding to a request. As an example of desirable denaturant (E), methyl trimethoxysilane, methyl triethoxysilane, Ethyltrimethoxysilane, ethyltriethoxysilane, propyltrimethoxysilane, Propyl triethoxysilane, butyltrimethoxysilane, epoxybutyltriethoxysilane, Pentyl trimethoxysilane, pentyl triethoxysilane, heptyl trimethoxysilane, Heptyl triethoxysilane, octyl trimethoxysilane, octyl triethoxysilane, Dodecyl trimethoxysilane, dodecyltriethoxysilane, hexadecyl trimethoxysilane, Hexadecyl triethoxysilane, octadecyltrimethoxysilane, Octadecyl triethoxysilane, phenyltrimethoxysilane, phenyltriethoxysilane, Vinyltrimethoxysilane, vinyltriethoxysilane, gamma-aminopropyl trimethoxysilane, gamma-aminopropyl triethoxysilane, gamma-glycidoxypropyltrimetoxysilane, gamma-glycidoxypropyltriethoxysilane, gamma-methacryloxypropyl trimethoxy silane, Dialkoxy silanes, such as trialkoxysilane, such as gamma-methacryloxypropyl triethoxysilane, and dimethyldimethoxysilane, and dimethyl diethoxysilane, are mentioned. These are independent, or can be combined two or more sorts and can be used.

[0019] Such denaturant (E) can reduce the temperature for stiffening the paint film on a base material, and raises the adhesion over the base material of a coat. The reaction mixture containing the above-mentioned silicon compound (A), a silicon compound (B), alcohol (C), and oxalic acid (D) can be made to form by [which mix these] depending especially or adding the above-mentioned denaturant (E) to these further. Water is not added to this reaction mixture. And heating as a solution-like reaction mixture preferably is desirable, for example, after this reaction mixture adds oxalic acid (D) to alcohol (C) beforehand and makes the alcoholic solution of oxalic acid form, it is desirable [a reaction mixture] to heat as a reaction mixture of the shape of a solution acquired by mixing a silicon compound (A), a silicon compound (B), the above-mentioned denaturant (E), etc. with the solution concerned. Usually, the reaction mixture of the above-mentioned ratio of a silicon compound (A), a silicon compound (B), alcohol (C), and oxalic acid (D) is the silicon atom contained in this SiO₂. When it converts, it is 0.5 – 10% of the weight of SiO₂. It has concentration. It is the silicon atom which is contained at this also in the case of the reaction mixture containing the above-mentioned denaturant (E). SiO₂ It converts and is 0.5 – 10% of the weight of SiO₂. The above-mentioned denaturant (E) contains so that it may have concentration. And between heating of these reaction mixtures and these reaction mixtures are the above SiO₂. Un-existing [of concentration and water] is maintained. It is among a direct-vent-system container, or is carried out to the bottom of reflux so that this heating can be performed at 50–180 degrees C of the usual solution temperature in a reactor and evaporation of liquid, vaporization, etc. may not happen from a reactor preferably.

[0020] If heating for making a polysiloxane generate is performed at temperature lower than 50 degrees

, since it will have muddiness or will be easy to generate the liquid containing a non-melt, this heating is performed at temperature higher than 50 degrees C, and can terminate an elevated temperature for a short time. However, heating at temperature higher than 180 degrees C does not bring about additional profits, but is inefficient-like. When there was especially no limit in heating time, for example, it is enough in about 3 hours under 78-degree C reflux and the amount of survival of these silicon compound usually became less than [5 mol %] to all the charges of a silicon compound (A) and a silicon compound (B) for about 8 hours at 50 degrees C, heating stops. When the polysiloxane content liquid with which many these silicon compounds remain rather than five-mol % to the whole quantity of the used silicon compound (A) and a silicon compound (B) applies this to a base material front face and heat curing of the paint film is subsequently carried out at 80 to 450 degrees C, a pinhole is not generated or the coat which has sufficient degree of hardness for the obtained coat is not obtained.

[0021] The solution of the polysiloxane obtained by the above-mentioned heating can be used as coating liquid obtained by mixing with a desired additive (F) by using as coating liquid the liquid obtained by permuting by other solvents, using as coating liquid the liquid obtained by condensing or diluting according to a request although it can be used for the following spreading process as coating liquid as it is or. As an example of this additive (F), the silica sol which is the gestalt of the sol of a colloid inorganic particle, alumina sol, a titania sol, a zirconia sol, a magnesium fluoride sol, and a ceria sol can be mentioned, and these are independent, or they can be combined two or more sorts and can be used. And as these sols, an organosol is desirable and especially the organosol that makes especially alcohol (C) a dispersion medium is desirable. Moreover, to the heat-curing solid content all weight of coating liquid, the addition of a sol can choose a desired amount as arbitration, if colloid inorganic particle weight is 70 or less % of the weight. In addition, a metal salt, metallic compounds, etc. are mentioned as an additive (F). These are convenient although the water repellence of a coat is adjusted.

[0022] As this coating liquid used for a spreading process, it is the silicon atom which originates in the transparency solution of the above-mentioned polysiloxane in it SiO₂. The liquid which is converted and is contained 0.5 to 10% of the weight is desirable, and it is this SiO₂. The thickness of the coat which will be formed by one spreading if concentration is smaller than 0.5 % of the weight tends to become thin, and if this concentration is higher than 10 % of the weight, the storage stability of this coating liquid tends to run short. SiO₂ of this coating liquid Especially as concentration, 2 – 8 % of the weight is desirable.

[0023] As a base material, if generation of an adhesion coat is permitted on this, there will be especially no limit, but [especially] in order to make a light reflex prevention coat form, the base material which has a refractive index higher than the refractive index of coats, such as usual glass and plastics, is desirable. The coating liquid containing the solution of the above-mentioned polysiloxane or this can be applied on a base material by the usual approach, for example, a dip method, the spin coat method, brush painting, the roll coat method, a flexographic printing method, etc.

[0024] although heat curing of the paint film formed on the base material may be carried out as it is -- this -- preceding -- room temperature – 80–450-degree C 80 degrees C are preferably heated at 100–450 degrees C, after making it dry at 50–80 degrees C preferably. As time amount of this heating, it is enough in about 5 – 60 minutes. If whenever [this stoving temperature] is lower than 80 degrees C, the degree of hardness of the obtained coat, chemical resistance, etc. tend to run short. Although it is good to heat at the temperature of 300 degrees C or more to a heat-resistant base material like glass generally, temperature higher than 450 degrees C does not give sufficient water repellence for the obtained coat. These heating can be performed by using the usual approach, for example, a hot plate, oven, a belt furnace, etc.

[0025]

[Example]

The ethanol solution of oxalic acid was prepared by supplying ethanol 70.8g to 4 opening reaction flask equipped with example 1 reflux tubing, and adding 12.0g of oxalic acid small quantity every to this ethanol under churning. Subsequently, this solution was heated to that reflux temperature, and mixture (tetraethoxy silane 11.0g and trideca fluoro octyl trimethoxysilane 6.2g) was dropped into this solution under

eflux. It is the solution (L1) of a polysiloxane by cooling it, after after dropping termination continues heating under reflux for 5 hours. It prepared.

[0026] This solution (L1) The alkoxide monomer was not detected when the gas chromatography analyzed. This solution (L1) After applying to the front face of a calcium-fluoride substrate, the coat stuck to the front face of this calcium-fluoride substrate was made to generate by heating that paint film at 300 degrees C for 30 minutes. Subsequently, when the spectrum of the transmitted light was measured about this coat using the infrared spectrometer, absorption by C-F was observed [the 3200cm⁻¹ neighborhood and the 980cm⁻¹ neighborhood] to the 2800cm⁻¹ neighborhood at absorption according absorption according absorption by the silanol group to a methylene group to Si-O-Si to the 1100cm⁻¹ neighborhood, and the 1200cm⁻¹ neighborhood, respectively.

[0027] The ethanol solution of oxalic acid was prepared by supplying ethanol 72.4g to 4 opening reaction flask equipped with example 2 reflux tubing, and adding 12.0g of oxalic acid small quantity every to this ethanol under churning. Subsequently, this solution was heated to that reflux temperature, and mixture (tetra-ethoxy silane 12.5g and trideca fluoro octyl trimethoxysilane 3.1g) was dropped into this solution under reflux. It is the solution (L2) of a polysiloxane by cooling it, after after dropping termination continues heating under reflux for 5 hours. It prepared. This solution (L2) The alkoxide monomer was not detected when the gas chromatography analyzed.

[0028] The ethanol solution of oxalic acid was prepared by supplying ethanol 70.6g to 4 opening reaction flask equipped with example 3 reflux tubing, and adding 12.0g of oxalic acid small quantity every to this ethanol under churning. Subsequently, this solution was heated to that reflux temperature, and mixture (tetra-ethoxy silane 9.4g, trideca fluoro octyl trimethoxysilane 6.2g, and 1.2g [of gamma-glycidoxypolytrimetoxysilane] and gamma-aminopropyl trimethoxysilane 0.6g) was dropped into this solution under reflux. It is the solution (L3) of a polysiloxane by cooling it, after after dropping termination continues heating under reflux for 5 hours. It prepared. This solution (L3) The alkoxide monomer was not detected when the gas chromatography analyzed.

[0029] It is the solution (L4) of a polysiloxane by adding 51.0g and ethanol 149g and fully mixing the methanol distribution silica sol which sets a colloid silica with a particle diameter of 8nm to SiO₂, and contains it 15.7% of the weight in 100g (L3) of solutions obtained in the example 4 example 3. It prepared.

[0030] It is the solution (L5) of a polysiloxane by adding 76.4g and ethanol 223.6g and fully mixing the methanol distribution silica sol which sets a colloid silica with a particle diameter of 8nm to SiO₂, and contains it 15.7% of the weight in 100g (L3) of solutions obtained in the example 5 example 3. It prepared.

[0031] The ethanol solution was prepared by supplying ethanol 43.7g, tetra-ethoxy silane 16.6g, and trideca fluoro octyl trimethoxysilane 9.3g to 4 opening flask equipped with example of comparison 1 reflux tubing, and mixing. Subsequently, this solution was heated to that reflux temperature, and the mixture of 0.1g of nitric acids was dropped at this solution under reflux as ethanol 24.9g, 5.4g of water, and a catalyst. Liquid with which after dropping termination consists of hydrolyzate of alkoxy silane by cooling after continuing heating under reflux for 5 hours (L6) It prepared.

[0032] The ethanol solution of oxalic acid was prepared by supplying ethanol 72.0g to 4 opening reaction flask equipped with example of comparison 2 reflux tubing, and adding 11.4g of oxalic acid small quantity every to this ethanol under churning. Subsequently, this solution was heated to that reflux temperature, and mixture (tetra-ethoxy silane 11.0g and octadecyltrimethoxysilane 5.6g) was dropped at this solution under reflux. It is polysiloxane content liquid (L7) by cooling it, after after dropping termination continues heating under reflux for 5 hours. It prepared.

[0033] The ethanol solution of a tetra-ethoxy silane was prepared by supplying ethanol 53.7g and tetra-ethoxy silane 20.8g to 4 opening reaction flask equipped with example of comparison 3 reflux tubing, and mixing. Subsequently, this solution was heated to that reflux temperature, and the mixture of 0.1g of nitric acids was dropped at this solution under reflux as ethanol 20.0g, 5.4g of water, and a catalyst. The liquid with which after dropping termination consists of hydrolyzate of alkoxy silane by cooling after continuing heating at reflux temperature for 5 hours was prepared. Subsequently, it is mixed liquor (L8) by adding 100g and ethanol 700g and fully mixing the methanol distribution silica sol which sets a colloid

silica with a particle diameter of 12nm to SiO₂, and contains it 30% of the weight in this liquid whole quantity. It prepared.

[0034] The coat was made to form on a substrate front face by drying this paint film at 80 degrees C on a hot plate for 5 minutes, and heating at the temperature subsequently to the table 1 in a firing furnace shown by using - (L8) as the example 6 above-mentioned liquid (L1) and coating liquid, after carrying out a spin coat and making a paint film form on a substrate, respectively. Subsequently, about the obtained coat, each measurement of a pencil degree of hardness, a refractive index, a reflection factor, a water contact angle, and thickness was performed by the following approach.

[0035] The coat was formed in the front face of the soda lime glass substrate which has the refractive index of 1.52, and 4 - 5% of reflection factor in measurement of the above-mentioned pencil degree of hardness, and measurement of a reflection factor, and the coat was formed on the surface of the silicon substrate in measurement of the above-mentioned refractive index.

Measuring method of a pencil degree of hardness: JIS K 5400 It is based on the regular approach.

Measuring method of a refractive index : ERIPUSOMETA DVA-36L by Mizojiri Optical Co., Ltd. was used, and the rate of optical refraction with a wavelength of 633nm was measured.

[0036] Measuring method of a reflection factor : Spectrophotometer UV3100PC by Shimadzu Corp. was used, and the reflection factor of five incident angles [of light with a wavelength of 550nm] light was measured.

Measuring method of a water contact angle: The automatic contact angle meter CA-Z mold made from Consonance Interface Science was used, and the contact angle when pure-water 3 microliter is dropped was measured.

[0037] Measuring method of thickness : Post heating hardening was carried out, and about the obtained coat for which the blemish was attached to the paint film after desiccation by the cutter, the TARISU tetraethylpyrophosphate made from Rank Taylor HOBUSON was used, and it measured by measuring a level difference.

These measurement result is shown in Table 1.

[0038]

[Table 1]

Table 1 Coating liquid Curing temperature Thickness Pencil degree of hardness Refractive index
Reflection factor Water contact angle (degree C) (nm) (%) (degree) L1 300 100 7H 1.36 1.2 105 L1 350 98
8H 1.35 0.9 104 L1 450 98 8H 1.32 0.8 105 L1 550 95 8H 1.39 1.5 Ten or less L2 300 105 8H 1.38 1.5 100
L3 100 977H 1.38 1.5 105 L4 100 110 6H 1.35 1.1 103 L5 300 90 7H 1.29 0.6100 L6 300 100 7H 1.42 2.3
95 L7 300 100 7H 1.43 2.3 80 L7 350 95 8H 1.42 2.3 30 L7 450 93 8H 1.42 2.3 Ten or less L8 300 110 7H
1.33 0.9 As shown in the or less 10 table 1, it is coating liquid (L1) of an example. Although the coat of this invention was obtained even if it heated the paint film at which [300 degrees C, 350 degrees C, and 450 degrees C] temperature Coating liquid (L1) When the paint film was heated at 550 degrees C, the coat of the example of a comparison in which the water contact angle of 10 or less degrees and the refractive index of 1.39 are shown was formed.

[0039] Coating liquid of an example (L2) At 300 degrees C, it is coating liquid (L3) of an example. At 100 degrees C, it is coating liquid (L4) of an example. It is 100 degrees C and is coating liquid (L5) of an example. Each coat which heated, respectively and was obtained at 300 degrees C was good. No coats obtained by heating the paint film of the example coating liquid of a comparison (L7) prepared without using the example coating liquid of a comparison (L6) obtained by the hydrolyzing method and a silicon compound (B) at 300 degrees C showed 1.38 or less refractive index.

[0040] The hydrolysis liquid of tetra-alkoxysilane, and coating liquid of the example of a comparison containing a colloid silica (L8) Although the coat formed by heating at 300 degrees C showed the refractive index of 1.33, it showed the water contact angle of 10 or less degrees.

[0041]

[Effect of the Invention] Since it has the stability which is equal to the preservation for about six months in ordinary temperature, the solution of a polysiloxane used for formation of the coat of this invention can

be offered also as an industrial product. And the coat of this invention can be easily obtained according to the process which applies the coating liquid containing the solution of this industrial product to a base material front face, and the process to which heat curing of that paint film is carried out.

[0042] This base material can be easily transformed to the base material of light reflex tightness by making the coat of this invention form in the front face of the base material which has a refractive index higher than the refractive index of the coat of this invention, for example, usual glass. The thickness of the coat of this invention is SiO₂ of coating liquid, although it can adjust also with the thickness of a paint film. It can adjust easily by adjusting concentration. Although the coat of this invention is effective even if it uses it for a base material front face as a single coat, it can also be used as an upper coat on the lower layer coat which has a high refractive index.

[0043] Between wavelength [of the light which wishes decline in the reflection factor by this coat thickness / of a coat / d (nm) which has a refractive index a] lambda (nm), it is known that the relational expression of $d=(2b-1)\lambda / 4a$ (however, b expresses one or more integers.) will be materialized. Therefore, reflection of a desired light can be easily prevented by defining the thickness of a coat using this formula. For example, the coat which has the refractive index of 1.32 can attain easily acid resisting from the glass front face of the light which has the main wavelength of 550nm of the light by adopting the 104nm coating thickness obtained by substituting 1 for lambda and a of an upper type at such numeric values and b, or the 312nm coating thickness obtained by substituting 2 for b. The coat of this invention is applicable to the glass Braun tube with which acid resisting of light is desired, the display of a computer, the mirror which has a glass front face, a glass showcase, and other various product front faces. Since the coat of this invention has good water repellence again, it can also transform this hydrophilic radical material front face that is easy to become dirty on the surface of antifouling property by making this coat form in the base material front face of a hydrophilic property.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. *** shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The following general formula (1)

Si4 (OR) (1)

(-- however, R expresses the alkyl group which has 1-5 carbon atoms.) -- the silicon compound (A) shown and the following general formula (2)

CF3 n CH(CF2)2 CH2 Si(OR1)3 ... (2)

(-- however, R1 expresses the alkyl group which has 1-5 carbon atoms, and n expresses the integer of 0 to 12.) -- the silicon compound (B) shown and the following general formula (3)

R2 CH2 OH (3)

(-- however, unsubstituted [in which R2 has a hydrogen atom or 1-12 carbon atoms] -- or the alkyl group which has a substituent is expressed.) -- with the alcohol (C) shown In oxalic acid (D), silicon (compound A) 1 mol is received. Into a silicon (compound B) 0.05-0.43 mol ratio As opposed to one mol of all alkoxy groups contained in a silicon compound (A) and a silicon compound (B) into a (alcoholic [C]) 0.5-100 mol ratio And the reaction mixture contained into a (oxalic acid D) 0.2-2 mol ratio to one mol of all alkoxy groups contained in a silicon compound (A) and a silicon compound (B) is made to form. And 0.5 - 10% of the weight of SiO2 into which this reaction mixture was converted from the silicon atom in it Maintaining un-existing [of water], while maintaining to concentration Until the total amount of survival of the silicon compound in a reaction mixture concerned (A) and a silicon compound (B) becomes less than / 5 mol % The solution of the polysiloxane which this produced by heating at 50-180 degrees C is made to generate. Subsequently, the coating liquid containing the solution of the polysiloxane concerned is applied to a base material front face. And the method of making the coat in which the refractive index of 1.28-1.38 and the water contact angle of 90 - 115 degrees which are characterized by carrying out heat curing of the paint film obtained by this spreading at 80-450 degrees C are shown stick and form in the base material front face concerned.

[Claim 2] In formation of a reaction mixture A silicon compound (A), a silicon compound (B), Besides alcohol (C) and oxalic acid (D), as denaturant (E), methyl trimetoxysilane, Methyl triethoxysilane, ethyltrimethoxysilane, ethyltriethoxysilane,

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-208898

(43)公開日 平成9年(1997)8月12日

(51)Int.Cl. ^a	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 09 D 183/04	PMS		C 09 D 183/04	PMS
C 03 C 17/30			C 03 C 17/30	B
C 09 D 183/08			C 09 D 183/08	
C 09 K 3/18	104		C 09 K 3/18	104
G 02 B 1/11			G 02 B 1/10	A

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全9頁)

(21)出願番号	特願平8-309020
(22)出願日	平成8年(1996)11月20日
(31)優先権主張番号	特願平7-313999
(32)優先日	平7(1995)12月1日
(33)優先権主張国	日本 (JP)

(71)出願人	000003986 日産化学工業株式会社 東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1
(72)発明者	野上 達哉 千葉県船橋市坪井町722番地1 日産化学 工業株式会社中央研究所内
(72)発明者	中田 孝和 千葉県船橋市坪井町722番地1 日産化学 工業株式会社中央研究所内
(72)発明者	酒井 里枝 千葉県船橋市坪井町722番地1 日産化学 工業株式会社中央研究所内

最終頁に続く

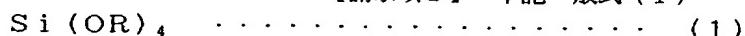
(54)【発明の名称】 低屈折率及び撥水性を有する被膜

(57)【要約】

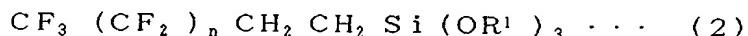
【課題】 基材表面に密着し、且つ、1.28~1.38の屈折率と90~115度の水接触角を有する被膜を、簡便に且つ効率よく形成させること。

【解決手段】 Si(OR)₄で示される珪素化合物と、CF₃(CF₂)_nCH₂CH₂Si(OR')₃で示される珪素化合物と、R²CH₂OHで示されるアルコールと、蔥酸とを特定比率に含有する反応混合物を水の不存在下に50~180°Cで加熱することによりポリシロキサンの溶液を生成させ、当該溶液を含有する塗布液を基材表面に塗布し、そしてその塗膜を80~450°Cで熱硬化させることにより当該基材表面に密着して形成され、且つ、1.28~1.38の屈折率と90~115度の水接触角を有する被膜。

【特許請求の範囲】



(但し、Rは1～5個の炭素原子を有するアルキル基を表す。)で示される珪素化合物(A)と、下記一般式



(但し、R¹は、1～5個の炭素原子を有するアルキル基を表し、そしてnは、0から12の整数を表す。)で

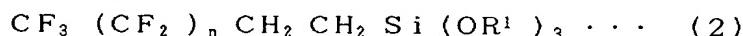


(但し、R²は、水素原子又は1～12個の炭素原子を有する非置換の若しくは置換基を有するアルキル基を表す。)で示されるアルコール(C)と、蔥酸(D)とを、珪素化合物(A)1モルに対して珪素化合物(B)0.05～0.43モルの比率に、珪素化合物(A)と珪素化合物(B)に含まれる全アルコキシ基1モルに対してアルコール(C)0.5～100モルの比率に、そして珪素化合物(A)と珪素化合物(B)に含まれる全アルコキシ基1モルに対して蔥酸(D)0.2～2モルの比率に含有する反応混合物を形成させ、そしてこの反応混合物を、その中の珪素原子から換算された0.5～10重量%のSiO₂濃度に維持すると共に水の不存在を維持しながら、当該反応混合物中珪素化合物(A)及び珪素化合物(B)の全残存量が5モル%以下となるまで、50～180°Cで加熱することにより、これにより生じたポリシロキサンの溶液を生成させ、次いで当該ポリシロキサンの溶液を含有する塗布液を基材表面に塗布し、そしてこの塗布により得られた塗膜を80～450°Cで熱硬化させることを特徴とする、1.28～1.38の屈折率と90～115度の水接触角を示す被膜を当該基材表面に密着して形成させる方法。

【請求項2】 反応混合物の形成において、珪素化合物(A)、珪素化合物(B)、アルコール(C)及び蔥酸(D)の他に、変成剤(E)としてメチルトリメトキシラン、メチルトリエトキシラン、エチルトリメトキシラン、エチルトリエトキシラン、プロピルトリメトキシラン、プロピルトリエトキシラン、ブチル



(但し、Rは1～5個の炭素原子を有するアルキル基を表す。)で示される珪素化合物(A)と、下記一般式



(但し、R¹は、1～5個の炭素原子を有するアルキル基を表し、そしてnは、0から12の整数を表す。)で

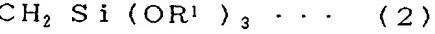


(但し、R²は、水素原子又は1～12個の炭素原子を有する非置換の若しくは置換基を有するアルキル基を表す。)で示されるアルコール(C)と、蔥酸(D)とを、珪素化合物(A)1モルに対して珪素化合物(B)0.05～0.43モルの比率に、珪素化合物(A)と珪素化合物(B)に含まれる全アルコキシ基1モルに対してアルコール(C)0.5～100モルの比率に、そして珪素化合物(A)と珪素化合物(B)に含まれる全

【請求項1】 下記一般式(1)



(2)



示される珪素化合物(B)と、下記一般式(3)



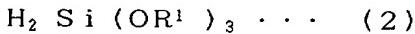
リメトキシラン、ブチルトリエトキシラン、ベンチルトリメトキシラン、ベンチルトリエトキシラン、ヘプチルトリメトキシラン、ヘプチルトリエトキシラン、オクチルトリメトキシラン、オクチルトリエトキシラン、ドデシルトリメトキシラン、ドデシルトリエトキシラン、ヘキサデシルトリメトキシラン、ヘキサデシルトリエトキシラン、オクタデシルトリメトキシラン、フェニルトリメトキシラン、フェニルトリエトキシラン、ビニルトリメトキシラン、ビニルトリエトキシラン、アーミノプロピルトリメトキシラン、アーミノプロピルトリエトキシラン、アーチリシドキシプロピルトリメトキシラン、アーメタクリロキシプロピルトリメトキシラン、アーメタクリロキシプロピルトリエトキシラン、ジメチルジメトキシラン及びジメチルジエトキシランからなる群から選ばれる少なくとも一種のアルキルアルコキシランを珪素化合物(A)1モルに対して0.02～0.2モルの比率に併用する請求項1記載の方法。

【請求項3】 塗布液の添加物(F)として、シリカゾル、アルミナゾル、チタニアゾル、ジルコニアゾル、フッ化マグネシウムゾル及びセリアゾルからなる群から選ばれる少なくとも一種のゾルを併用する請求項1又は2記載の方法。

【請求項4】 下記一般式(1)



(2)



示される珪素化合物(B)と、下記一般式(3)



アルコキシ基1モルに対して蔥酸(D)0.2～2モルの比率に含有する反応混合物を形成させ、そしてこの反応混合物を、その中の珪素原子から換算された0.5～10重量%のSiO₂濃度に維持すると共に水の不存在を維持しながら、当該反応混合物中珪素化合物(A)及び珪素化合物(B)の全残存量が5モル%以下となるまで、50～180°Cで加熱することにより、これにより生じたポリシロキサンの溶液を生成させ、次いで当該ポ

リシロキサンの溶液を含有する塗布液を基材表面に塗布し、そしてこの塗布により得られた塗膜を80～450°Cで熱硬化させることにより上記基材表面に密着して形成され、且つ、1.28～1.38の屈折率と90～115度の水接触角を示す被膜。

【請求項5】 反応混合物の形成において、珪素化合物(A)、珪素化合物(B)、アルコール(C)及び蔥酸(D)の他に、変成剤(E)としてメチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、ブチルトリエトキシシラン、ペンチルトリメトキシシラン、ペンチルトリエトキシシラン、ヘプチルトリメトキシシラン、ヘプチルトリエトキシシラン、オクチルトリメトキシシラン、オクチルトリエトキシシラン、ドデシルトリメトキシシラン、ドデシルトリエトキシシラン、ヘキサデシルトリメトキシシラン、ヘキサデシルトリエトキシシラン、オクタデシルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン及びジメチルジエトキシシランからなる群から選ばれる少なくとも一種のアルキルアルコキシシランを珪素化合物(A)1モルに対して0.02～0.2モルの比率に併用する請求項4記載の被膜。

【請求項6】 塗布液の添加物(F)として、シリカゾル、アルミナゾル、チタニアゾル、ジルコニアゾル、フッ化マグネシウムゾル及びセリアゾルからなる群から選ばれる少なくとも一種のゾルを併用する請求項4又は5記載の被膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、アルコキシ基含有珪素化合物のポリマー溶液から基材上に形成される被膜の改良に関する。特に本発明は、特定組成を有するアルコキシ基含有珪素化合物を水の不存在下に共縮合させてなるポリシリコサンの溶液からなる塗膜を、基材表面上で熱硬化させることにより当該基材表面に密着して形成され、且つ、低屈折率及び大きい水接触角を有する被膜に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来より、基材の屈折率よりも低い屈折率を示す被膜を当該基材の表面に形成させると、当該被膜の表面から反射する光の反射率が低下することが知

られている。そしてこのような低下した光反射率を示す被膜は、光反射防止膜として利用され、種々の基材表面に適用されている。特開平5-105424号公報には、Mg源としてのマグネシウム塩、アルコキシマグネシウム化合物などと、F源としてのフッ化物塩とを反応させることにより生成させたMgF₂微粒子のアルコール分散液、又はこれに膜強度向上のためにテトラアルコキシシランなどを加えた液を塗布液とし、これをブラウン管等ガラス基材上に塗布し、そして100～500°Cで熱処理することにより、当該基材上に低屈折率を示す反射防止膜を形成させる方法が開示されている。

【0003】 特開平6-157076号公報には、テトラアルコキシシラン、メチルトリアルコキシシラン、エチルトリアルコキシシランなどの加水分解縮重合物であって、平均分子量の異なる2種以上とアルコール等溶剤とを混合することによりコーティング液となし、当該コーティング液から被膜を形成するに当たって上記混合の際の混合割合、相対湿度のコントロールなどの手段を加えて被膜をつくり、そしてこれを加熱することにより、1.21～1.40の屈折率を示し、且つ、50～200nmの径を有するマイクロピット又は凹凸を有する厚さ60～160nmの薄膜を、ガラス基板上に形成させた低反射ガラスが開示されている。

【0004】 特公平3-23493号公報には、ガラスと、その表面に形成させた高屈折率を有する下層膜と、更にその表面に形成させた低屈折率を有する上層膜とかなる低反射率ガラスが開示されている。この公報には、その上層膜の形成方法の詳細として、CF₃(C₂H₅)₂Si(OCH₃)₃等ポリフルオロカーボン鎖を有する含フッ素シリコーン化合物と、これに対し5～90重量%のSi(OCH₃)₄等シランカップリング剤と、アルコール溶媒中、酢酸等触媒の存在下に室温で加水分解させた後、汎過することにより共縮合体の液を調製し、次いでこの液を上記下層膜上に塗布し、120～250°Cで加熱することからなる方法が記載されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 上記特公平3-23493号公報に記載の、基材上に多層に被膜を形成させる方法では、塗布工程と焼成工程を繰り返す必要があり効率的でないのみならず、焼成工程の繰り返しによって、被膜にクラックが生じたり、生成被膜も不均一になりやすく、更に基材の変形も起こりやすい。更にこの加水分解の方法で得られる塗布液から形成される上層膜に低い屈折率を付与するには、シランカップリング剤1モルに対して1.1モル以上の多量の含フッ素シリコーン化合物の使用を必要とし、このような場合でも1.33より低い屈折率を有する被膜は得られない。そしてこの加水分解の方法で得られる塗布液を直接に基材の上に塗布し、そしてその塗膜を加熱する方法によって得られた被

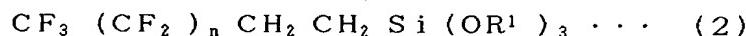
膜は、十分な硬度を有しない。

【0006】上記特開平5-105422号公報に記載の方法では、MgF₂微粒子間の結合力が弱いため、形成された被膜は機械的強度に乏しく、そして基材との密着力も十分でないのみならず、MgF₂からなるこの被膜は本質的に1.38より小さい屈折率を示さず、基材の種類によっては十分な光反射防止性を発現しない。上記特開平6-157076号公報に記載の方法では、異なる分子量を有する縮合物の製造、その配合などにかなりの煩雑さを伴い、更に被膜形成時に相対湿度、被膜表面凹凸のコントロールなどを要し、この方法は実用性に乏しい。

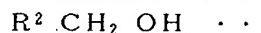
【0007】上記特開平5-105422号公報に記載



(但し、Rは1~5個の炭素原子を有するアルキル基を表す。)で示される珪素化合物(A)と、下記一般式



(但し、R¹は、1~5個の炭素原子を有するアルキル基を表し、そしてnは、0から12の整数を表す。)で



(但し、R²は、水素原子又は1~12個の炭素原子を有する非置換の若しくは置換基を有するアルキル基を表す。)で示されるアルコール(C)と、蔥酸(D)とを、珪素化合物(A)1モルに対して珪素化合物(B)0.05~0.43モルの比率に、珪素化合物(A)と珪素化合物(B)に含まれる全アルコキシ基1モルに対してアルコール(C)0.5~100モルの比率に、そして珪素化合物(A)と珪素化合物(B)に含まれる全アルコキシ基1モルに対して蔥酸(D)0.2~2モルの比率に含有する反応混合物を形成させ、そしてこの反応混合物を、その中の珪素原子から換算された0.5~1.0重量%のSiO₂濃度に維持すると共に水の不存在を維持しながら、当該反応混合物中珪素化合物(A)及び珪素化合物(B)の全残存量が5モル%以下となるまで、50~180°Cで加熱することにより、これにより生じたポリシロキサンの溶液を生成させ、次いで当該ポリシロキサンの溶液を含有する塗布液を基材表面に塗布し、そしてこの塗布により得られた塗膜を80~450°Cで熱硬化することにより上記基材表面に密着して形成され、そしてこの被膜は1.28~1.38の屈折率及び90~115度の水接触角を示す。

【0009】上記ポリシロキサンの溶液は透明であって、ゲル状のポリシロキサンは含有していない。多量のアルコール(C)と比較的多量の蔥酸(D)とは共存するが、水が存在しない反応混合物中で珪素化合物(A)と珪素化合物(B)とは加熱されるから、このポリシロキサンは、珪素化合物(A)と珪素化合物(B)の加水分解物の縮合によって生成したものではない。アルコール溶媒中加水分解の方法でアルコキシランからポリシロキサンを生成させるときは、加水分解の進行につれて

の被膜、上記特開平6-157076号公報に記載の被膜のいずれも、その表面は実用中に汚れやすく、これを防止するために、その表面に更に撥水性の高い処理剤、例えば、含フッ素化合物からなる防汚処理剤を塗布することが行われている。本発明は、簡便に且つ効率よく、基材上に改良された被膜を形成させる方法を提供しようとするものであり、特に、基材上に、1.28~1.38の屈折率と90~115度の水接触角を示し、且つ、当該基材の表面に密着して形成された被膜を提供しようとするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明の被膜は、下記一般式(1)



(2)

示される珪素化合物(B)と、下記一般式(3)



液に濁りが生じたり、不均一なポリシロキサンが生成しやすいが、本発明による上記反応混合物ではそのようなことは起こらない。

【0010】本発明による上記ポリシロキサンは、その化学構造は複雑であって特定しがたいが、おそらく珪素化合物(A)及び珪素化合物(B)と蔥酸(D)との反応により生成した中間体にアルコール(C)が作用して重合が進行するために、分岐構造は有していても、溶液を形成する程度の重合度を有し、そして比較的に揃った構造を有する珪素化合物(A)と珪素化合物(B)の共縮合体ポリシロキサンが生成するものと考えられる。

【0011】基材上に塗布された上記ポリシロキサンの溶液を含有する塗膜の加熱により、当該塗膜から揮発成分の除去と当該塗膜中でポリシロキサンの硬化反応が進行することによって、当該基材表面に密着し、そして低屈折率と撥水性を有する不溶性の被膜が生成する。珪素化合物(A)の量に対する珪素化合物(B)の量のモル比が大きい程、この被膜の屈折率は低くなり、そして水との接触角は大きくなる。けれども、本発明の被膜は、前記特公平3-23493号公報に記載の上層膜とは相違して、珪素化合物(B)の含有率の低い塗布液から形成されるにも係わらず、上記上層膜の示す屈折率より低い屈折率を有する。

【0012】

【発明の実施の形態】 前記一般式(1)に含まれるアルキル基Rの例としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチルなどが挙げられ、好ましい珪素化合物(A)の例としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブロキシシランなどが挙げられる。これらの中でもテトラメト

キシシラン、テトラエトキシシランなどが特に好ましい。

【0013】前記一般式(2)に含まれるアルキル基R¹の例としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチルなどが挙げられ、好ましい珪素化合物(B)の例としては、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、トリフルオロプロピルトリエトキシシラン、トリデカフルオロオクチルトリメトキシシラン、トリデカフルオロオクチルトリエトキシシラン、ヘプタデカフルオロデシルトリメトキシシラン、ヘプタデカフルオロデシルトリエトキシシランなどが挙げられ、これらは単独で又は二種以上組み合わせて用いることができる。

【0014】前記一般式(3)に含まれる非置換のアルキル基R²の例としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチルなどが挙げられ、そして置換基を有するアルキル基R²の例としては、ヒドロキシメチル、メトキシメチル、エトキシメチル、ヒドロキシエチル、メトキシエチル、エトキシエチルなどが挙げられる。好ましいアルコール(C)の例としては、メタノール、エタノール、プロパンノール、n-ブタノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテルなどが挙げられ、これらは単独で又は二種以上組み合わせて用いることができる。これらの中でも特にエタノールが好ましい。

【0015】珪素化合物(A)1モルに対して珪素化合物(B)を0.43モル以上使用した反応混合物からは、均一性を有するポリシロキサンの溶液が得られない。そして珪素化合物(A)1モルに対して珪素化合物(B)を0.05モル以下使用した反応混合物からは、1.38以下の屈折率を有する被膜が形成されず、そしてその被膜は、水の接触角90度以上を示す撥水性を示さない。珪素化合物(A)1モルに対して珪素化合物(B)を0.05~0.25モル使用するのが特に好ましい。

【0016】珪素化合物(A)と珪素化合物(B)に含まれる全アルコキシ基の1モル当たり、0.5モルより少ない量のアルコールを使用すると、ポリシロキサンを生成させるのに長時間を要し、そして得られたポリシロキサン含有液からは、硬度の高い被膜が生成しない。反対に、珪素化合物(A)と珪素化合物(B)に含まれる全アルコキシ基の1モル当たり、100モルより多い量のアルコールを使用すると、得られたポリシロキサン含有液のSiO₂濃度が不足し、塗布前に濃縮を必要とし効率的でない。珪素化合物(A)と珪素化合物(B)に含まれる全アルコキシ基の1モルに対してアルコールを1~50モル使用するのが特に好ましい。

【0017】珪素化合物(A)と珪素化合物(B)に含まれる全アルコキシ基の1モル当たり、0.2モルより少ない量の蔥酸(D)を使用すると、得られたポリシロキサン含有液からは、硬度の高い被膜が生成しない。反対に、珪素化合物(A)と珪素化合物(B)に含まれる全アルコキシ基の1モル当たり、2モルより多い量の蔥酸(D)を使用すると、得られたポリシロキサン含有液中は、相対的に多量の蔥酸(D)を含有し、かかる液からは目的とする性能の被膜が得られない。珪素化合物(A)と珪素化合物(B)に含まれる全アルコキシ基の1モルに対して、蔥酸(D)を0.25~1モル使用するのが特に好ましい。

【0018】反応混合物の形成には、上記珪素化合物(A)、珪素化合物(B)、アルコール(C)及び蔥酸(D)の他に、所望に応じて、例えば、珪素化合物(A)1モルに対して0.02~0.2モル程度の変成剤(E)としてのアルキルアルコキシランを併用しても良い。好ましい変成剤(E)の例としては、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、ブチルトリエトキシシラン、ペンチルトリメトキシシラン、ペンチルトリエトキシシラン、ヘプチルトリメトキシシラン、ヘプチルトリエトキシシラン、オクチルトリメトキシシラン、オクチルトリエトキシシラン、ドデシルトリメトキシシラン、ドデシルトリエトキシシラン、ヘキサデシルトリメトキシシラン、ヘキサデシルトリエトキシシラン、オクタデシルトリメトキシシラン、オクタデシルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、アーアミノプロピルトリメトキシシラン、アーアミノプロピルトリエトキシシラン、アーグリシドキシプロピルトリメトキシシラン、アーグリシドキシプロピルトリエトキシシラン、アーメタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、アーメタクリロキシプロピルトリエトキシシランなどのトリアルコキシシラン、及びジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシランなどのジアルコキシシランが挙げられる。これらは単独で又は二種以上組み合わせて用いることができる。

【0019】これらの変成剤(E)は、基材上の塗膜を硬化させるための温度を低下させることができ、そして被膜の基材に対する密着性を向上させる。上記珪素化合物(A)、珪素化合物(B)、アルコール(C)及び蔥酸(D)を含有する反応混合物は、これらを混合することにより、或いはこれらに更に上記変成剤(E)を加えることにより形成させることができる。この反応混合物には水は加えられない。そしてこの反応混合物は、好ましくは溶液状の反応混合物として加熱するのが好ましく、例えば、あらかじめアルコール(C)に蔥酸(D)

を加えて磷酸のアルコール溶液を形成させた後、当該溶液と珪素化合物（A）、珪素化合物（B）、上記変成剤（E）などを混合することにより得られる溶液状の反応混合物として加熱するのが好ましい。通常、珪素化合物（A）、珪素化合物（B）、アルコール（C）及び磷酸（D）の上記比率の反応混合物は、これに含まれる珪素原子を SiO_2 に換算すると 0.5~1.0 重量% の SiO_2 濃度を有する。上記変成剤（E）を含有する反応混合物の場合にも、これに含まれる珪素原子を SiO_2 に換算して 0.5~1.0 重量% の SiO_2 濃度を有するように上記変成剤（E）は含有される。そしてこれら反応混合物の加熱の間、これら反応混合物は上記 SiO_2 濃度と水の不存在が維持される。この加熱は、通常の反応器中液温 50~180°C で行うことができ、好ましくは、反応器から液の蒸発、揮散などが起こらないように、例えば、密閉式容器中で又は還流下に行われる。

【0020】ポリシリコサンを生成させるための加熱を 50°C より低い温度で行うと、濁りを有したり、不溶解物を含有する液が生成しやすいので、この加熱は 50°C より高い温度で行われ、高温ほど短時間に終了させることができる。けれども、180°C より高い温度での加熱は、付加的利益をもたらさず非効率的である。加熱時間には特に制限はなく、例えば 50°C では 8 時間程度、78°C の還流下では 3 時間程度で十分であり、通常、珪素化合物（A）及び珪素化合物（B）の全仕込量に対してこれら珪素化合物の残存量が 5 モル% 以下となった時点で加熱は停止される。用いられた珪素化合物（A）及び珪素化合物（B）の全量に対してこれら珪素化合物が 5 モル% より多く残存するポリシリコサン含有液は、これを基材表面に塗布し、次いでその塗膜を 80 から 450°C で熱硬化させたとき、得られた被膜にピンホールが生じたり、或いは十分な硬度を有する被膜が得られない。

【0021】上記加熱により得られたポリシリコサンの溶液は、そのまま次の塗布工程に塗布液として使用することができるが、所望に応じ、濃縮又は希釈することにより得られる液を塗布液として、他の溶媒に置換することにより得られる液を塗布液として、或いは所望の添加物（F）と混合することにより得られる塗布液として使用することができる。この添加物（F）の例として、コロイド状無機微粒子のゾルの形態であるシリカゾル、アルミナゾル、チタニアゾル、ジルコニアゾル、フッ化マグネシウムゾル、セリアゾルが挙げられ、これらは単独で又は二種以上組み合わせて用いることができる。そして、これらのゾルとしてはオルガノゾルが好ましく、特にアルコール（C）を分散媒とするオルガノゾルが特に好ましい。またゾルの添加量は、塗布液の熱硬化固体全重量に対してコロイド状無機微粒子重量が 70 重量% 以下であれば、所望の量を任意に選ぶことができる。その他添加物（F）としては、金属塩、金属化合物なども

挙げられる。これらは被膜の撥水性を調節するのに好都合である。

【0022】塗布工程に使用されるこの塗布液としては、その中に上記ポリシリコサンの透明溶液に由来する珪素原子を SiO_2 に換算して 0.5~1.0 重量% 含有する液が好ましく、この SiO_2 濃度が 0.5 重量% より小さいと、一回の塗布で形成される被膜の厚さが薄くなりやすく、そしてこの濃度が 1.0 重量% より高いと、この塗布液の貯蔵安定性が不足しやすい。この塗布液の SiO_2 濃度としては 2~8 重量% が特に好ましい。

【0023】基材としては、この上に密着性被膜の生成を許容するものであれば特に制限はないが、特に光反射防止被膜を形成させるには、通常のガラス、プラスチックなど被膜の屈折率より高い屈折率を有する基材が望ましい。上記ポリシリコサンの溶液又はこれを含有する塗布液は、通常の方法、例えば、ディップ法、スピンドル法、刷毛塗り法、ロールコート法、フレキソ印刷法などで基材上に塗布することができる。

【0024】基材上に形成された塗膜は、そのまま熱硬化せても良いが、これに先立ち室温~80°C、好ましくは 50~80°C で乾燥させた後、80~450°C、好ましくは、100~450°C で加熱される。この加熱の時間としては 5~60 分程度で十分である。この加熱温度が 80°C より低いと、得られた被膜の硬度、耐薬品性などが不足しやすい。一般にガラスのような耐熱性基材に対しては、300°C 以上の温度で加熱するのが良いが、450°C より高い温度は、得られた被膜に十分な撥水性を与えない。これら加熱は、通常の方法、例えばホットプレート、オーブン、ベルト炉などを使用することにより行うことができる。

【0025】

【実施例】

実施例 1

還流管を備えつけた 4 口反応フラスコにエタノール 70.8 g を投入し、攪拌下にこのエタノールに磷酸 12.0 g を少量づつ添加することにより、磷酸のエタノール溶液を調製した。次いでこの溶液をその還流温度まで加熱し、還流下のこの溶液中にテトラエトキシシラン 11.0 g とトリデカフルオロオクチルトリメトキシシラン 6.2 g の混合物を滴下した。滴下終了後も、還流下に加熱を 5 時間続けた後冷却することによりポリシリコサンの溶液 (L_1) を調製した。

【0026】この溶液 (L_1) をガスクロマトグラフィーで分析したところ、アルコキシドモノマーは検出されなかった。この溶液 (L_1) をフッ化カルシウム基板の表面に塗布した後、その塗膜を 300°C で 30 分加熱することにより、このフッ化カルシウム基板の表面に密着した被膜を生成させた。次いでこの被膜について、赤外線分光器を使用して透過光のスペクトルを測定したところ、 3200 cm^{-1} 付近と 980 cm^{-1} 付近にシラノ-

ル基による吸収を、 2800 cm^{-1} 付近にメチレン基による吸収を、 1100 cm^{-1} 付近にSi-O-Siによる吸収を、そして 1200 cm^{-1} 付近にC-Fによる吸収をそれぞれ観測した。

【0027】実施例2

還流管を備えつけた4つ口反応フラスコにエタノール72.4gを投入し、攪拌下にこのエタノールに蔥酸12.0gを少量づつ添加することにより、蔥酸のエタノール溶液を調製した。次いでこの溶液をその還流温度まで加熱し、還流下のこの溶液中にテトラエトキシシラン12.5gとトリデカフルオロオクチルトリメトキシシラン3.1gの混合物を滴下した。滴下終了後も、還流下に加熱を5時間続けた後冷却することによりポリシロキサンの溶液(L_2)を調製した。この溶液(L_2)をガスクロマトグラフィーで分析したところ、アルコキシドモノマーは検出されなかった。

【0028】実施例3

還流管を備えつけた4つ口反応フラスコにエタノール70.6gを投入し、攪拌下にこのエタノールに蔥酸12.0gを少量づつ添加することにより、蔥酸のエタノール溶液を調製した。次いでこの溶液をその還流温度まで加熱し、還流下のこの溶液中に、テトラエトキシシラン9.4gとトリデカフルオロオクチルトリメトキシシラン6.2gと γ -アグリシドキシプロピルトリメトキシシラン1.2gと γ -アミノプロピルトリメトキシシラン0.6gの混合物を滴下した。滴下終了後も、還流下に加熱を5時間続けた後冷却することによりポリシロキサンの溶液(L_3)を調製した。この溶液(L_3)をガスクロマトグラフィーで分析したところ、アルコキシドモノマーは検出されなかった。

【0029】実施例4

実施例3で得られた溶液(L_3)100gに、粒子径8nmのコロイド状シリカを SiO_2 として15.7重量%含有するメタノール分散シリカゾルを51.0gとエタノール149gを加えて十分に混合することにより、ポリシロキサンの溶液(L_4)を調製した。

【0030】実施例5

実施例3で得られた溶液(L_3)100gに、粒子径8nmのコロイド状シリカを SiO_2 として15.7重量%含有するメタノール分散シリカゾルを76.4gとエタノール223.6gを加えて十分に混合することにより、ポリシロキサンの溶液(L_5)を調製した。

【0031】比較例1

還流管を備えつけた4つ口フラスコにエタノール43.7gとテトラエトキシシラン16.6gとトリデカフルオロオクチルトリメトキシシラン9.3gを投入して混合することによりエタノール溶液を調製した。次いでこの溶液をその還流温度まで加熱し、還流下のこの溶液に、エタノール24.9gと水5.4gと触媒として硝酸0.1gの混合物を滴下した。滴下終了後も、還流下

に5時間加熱を続けた後冷却することにより、アルコキシランの加水分解物からなる液(L_6)を調製した。

【0032】比較例2

還流管を備えつけた4つ口反応フラスコにエタノール72.0gを投入し、攪拌下のこのエタノールに蔥酸11.4gを少量づつ添加することにより、蔥酸のエタノール溶液を調製した。次いでこの溶液をその還流温度まで加熱し、還流下のこの溶液に、テトラエトキシシラン11.0gとオクタデシルトリメトキシシラン5.6gの混合物を滴下した。滴下終了後も、還流下に5時間加熱を続けた後冷却することによりポリシロキサン含有液(L_7)を調製した。

【0033】比較例3

還流管を備えつけた4つ口反応フラスコにエタノール53.7gとテトラエトキシシラン20.8gを投入して混合することにより、テトラエトキシシランのエタノール溶液を調製した。次いでこの溶液をその還流温度まで加熱し、還流下のこの溶液に、エタノール20.0gと水5.4gと触媒として硝酸0.1gの混合物を滴下した。滴下終了後も、還流温度で5時間加熱を続けた後冷却することによりアルコキシランの加水分解物からなる液を調製した。次いでこの液全量に、粒子径12nmのコロイド状シリカを SiO_2 として30重量%含有するメタノール分散シリカゾルを100gとエタノール700gを加えて十分に混合することにより、混合液(L_8)を調製した。

【0034】実施例6

上記液(L_1)～(L_8)を塗布液として、それぞれ基板上にスピンドルコートして塗膜を形成させた後、この塗膜をホットプレート上80°Cで5分乾燥し、次いで焼成炉中表1に示す温度で加熱することにより、基板表面上に被膜を形成させた。次いで得られた被膜について、下記方法により鉛筆硬度、屈折率、反射率、水接触角及び膜厚の各測定を行った。

【0035】上記鉛筆硬度の測定及び反射率の測定では、被膜は、1.52の屈折率と4～5%の反射率を有するソーダライムガラス基板の表面に形成され、そして上記屈折率の測定では、被膜はシリコン基板の表面に形成された。

鉛筆硬度の測定法：JIS K 5400に規定の方法による。

屈折率の測定法：溝尻光学(株)製のエリップソメータDVA-36Lを使用して、波長633nmの光の屈折率を測定した。

【0036】反射率の測定法：(株)島津製作所製の分光光度計UV3100PCを使用して、波長550nmの光の入射角5度での光の反射率を測定した。

水接触角の測定法：協和界面科学(株)製の自動接触角計CA-Z型を使用して、純水3マイクロリットルを滴下したときの接触角を測定した。

【0037】膜厚の測定法：乾燥後の塗膜にカッターで傷を付けた後熱硬化させ、得られた被膜について、ランクティラー・ホブソン社製のタリステップを使用して、段差を測定することにより測定した。

これら測定結果を表1に示す。

【0038】

【表1】

表 1

塗布液	硬化温度 (°C)	膜厚 (nm)	鉛筆硬度	屈折率	反射率 (%)	水接触角 (°)
L ₁	300	100	7H	1.36	1.2	105
L ₁	350	98	8H	1.35	0.9	104
L ₁	450	98	8H	1.32	0.8	105
L ₁	550	95	8H	1.39	1.5	10以下
L ₂	300	105	8H	1.38	1.5	100
L ₃	100	97	7H	1.38	1.5	105
L ₄	100	110	6H	1.35	1.1	103
L ₅	300	90	7H	1.29	0.6	100
L ₆	300	100	7H	1.42	2.3	95
L ₇	300	100	7H	1.43	2.3	80
L ₇	350	95	8H	1.42	2.3	30
L ₇	450	93	8H	1.42	2.3	10以下
L ₈	300	110	7H	1.33	0.9	10以下

表1に示されたように、実施例の塗布液(L₁)の塗膜を300°C、350°C、450°Cのいずれの温度で加熱しても本発明の被膜が得られたが、塗布液(L₁)の塗膜を550°Cで加熱すると、10度以下の水接触角と1.39の屈折率を示す比較例の被膜が形成された。

【0039】実施例の塗布液(L₂)を300°Cで、実施例の塗布液(L₃)を100°Cで、実施例の塗布液(L₄)を100°Cで、そして実施例の塗布液(L₅)を300°Cでそれぞれ加熱して得られた被膜はいずれも良好であった。加水分解法により得られた比較例塗布液(L₆)、及び珪素化合物(B)を使用しないで調製した比較例塗布液(L₇)の塗膜を300°Cで加熱することにより得られた被膜はいずれも、1.38以下の屈折率を示さなかった。

【0040】テトラアルコキシシランの加水分解液とコロイド状シリカを含有する比較例の塗布液(L₈)を、300°Cで加熱することにより形成された被膜は、1.33の屈折率を示したが、10度以下の水接触角を示した。

【0041】

【発明の効果】 本発明の被膜の形成に用いられるポリシロキサンの溶液は、常温で約6ヶ月の保存に耐える安定性を有するから、工業製品としても提供することができる。そして本発明の被膜は、この工業製品の溶液を含有する塗布液を基材表面に塗布する工程と、その塗膜を熱硬化させる工程とにより容易に得ることができる。

【0042】本発明の被膜の屈折率より高い屈折率を有する基材、例えば、通常のガラスの表面に、本発明の被

膜を形成させることにより、この基材を容易に光反射防止性の基材に変換させることができる。本発明の被膜の厚さは、塗膜の厚さによっても調節することができるが、塗布液のSiO₂濃度を調節することによって容易に調節することができる。本発明の被膜は、基材表面に単一の被膜として使用しても有効であるが、高屈折率を有する下層被膜の上に上層被膜として使用することもできる。

【0043】屈折率aを有する被膜の厚さd(nm)と、この被膜による反射率の低下を望む光の波長λ(nm)との間には、 $d = (2b - 1) \lambda / 4a$ (但し、bは1以上の整数を表す。) の関係式が成立することが知られている。従って、この式を利用して被膜の厚さを定めることにより、容易に所望の光の反射を防止することができる。例えば、1.32の屈折率を有する被膜によって、可視光の中心波長550nmを有する光のガラス表面からの反射防止は、上式のλとaにこれらの数値とbに1を代入することによって得られる104nmの被膜厚さ、或いはbに2を代入することによって得られる312nmの被膜厚さを採用することによって容易に達成することができる。光の反射防止が望まれるガラス製のブラウン管、コンピューターのディスプレー、ガラス表面を有する鏡、ガラス製ショウケース、その他種々の製品表面に、本発明の被膜を適用することができる。本発明の被膜はまた、良好な撥水性を有するから、この被膜を親水性の基材表面に形成させることによって、汚れやすいこの親水性基材表面を防汚性の表面に変換させることもできる。

フロントページの続き

(72)発明者 細谷 猛
千葉県船橋市坪井町722番地1 日産化学
工業株式会社中央研究所内